

## CoPt-酸化物グラニューラ薄膜の構造と磁気特性に及ぼす酸化物種の混合効果に関する研究

著者	櫛引 了輔
雑誌名	東北大学電通談話会記録
巻	86
号	2
ページ	42-45
発行年	2018-08
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/00123409">http://hdl.handle.net/10097/00123409</a>

博士学位論文要約 (平成 29 年 9 月)

## CoPt-酸化物グラニューラ薄膜の構造と磁気特性に及ぼす 酸化物種の混合効果に関する研究

櫛引 了輔

指導教員：齊藤 伸

### Study of the effect of mixing oxides on the structure and magnetic properties of CoPt-oxide granular media

Ryosuke KUSHIBIKI

Supervisor: Sin SAITO

In a perpendicular magnetic recording medium used for a hard disk drive, in order to achieve a recording density of 2 Tbit/inch<sup>2</sup>, it is necessary to achieve both high reliability and thermal disturbance tolerance. To this end, by using a sputtering process excluding abnormal discharge which causes dust adhering to the medium, a crystal having a diameter of 5 nm or less and having high uniaxial magnetic anisotropy energy ( $K_u$ ) of  $1.0 \times 10^7$  erg/cm<sup>3</sup> or more. It is essential to realize a medium having a dense columnar magnetic crystal grain structure (granular structure) composed of grains. The author focused on grain boundary oxides used for Co<sub>80</sub>Pt<sub>20</sub>-oxide granular thin films, elucidated the DC discharge mechanism of insulator oxides in CoPt-oxide sintered targets, clarified process conditions enabling stable discharge respectively. In the granular thin film to be formed, the two phase separation and precipitation process of CoPt and oxide was elucidated, and the design guideline for the grain boundary oxide suitable for forming the granular structure was proposed.

#### 1. はじめに

ハードディスクドライブに用いられる垂直磁気記録媒体では 2 Tbit/inch<sup>2</sup> の記録密度達成のために、高い信頼性と熱擾乱耐性とを両立する必要がある。このためには媒体に付着する粉塵の原因となる異常放電を排除したスパッタリングプロセスを用い、 $1.0 \times 10^7$  erg/cm<sup>3</sup> 以上の高い一軸結晶磁気異方性エネルギー ( $K_u$ ) を有する直径 5 nm 以下の結晶粒からなる緻密な柱状磁性結晶粒組織 (グラニューラ組織) を有する媒体を実現することが肝要である[1]。

そこで本研究では Co<sub>80</sub>Pt<sub>20</sub>-酸化物グラニューラ薄膜に用いられる粒界酸化物に着目し、CoPt-酸化物焼結ターゲット中の絶縁体酸化物の直流放電機構を解明し、安定放電を可能とするプロセス条件を明らかにした。さらに形成されるグラニューラ薄膜において、CoPt と酸化物との二相分離析出過程を解明し、グラニューラ組織を形成するために好適な粒界酸化物の設計指針を提案した。

#### 2. 実験方法

ターゲットは全て粉末冶金法を用いて作製し、異常放電であるターゲットは全て粉末冶金法を用いて作製し、3.1 節において DC マグネトロンスパッタ (DC スパッタ) 中の放電電圧より異常放電を評価し、XRF による膜の組成分析を行った。3.2, 3.3 節では 3.1 節

より導かれる安定放電を可能とするプロセス条件を用いガラス基板上へ次に示す積層膜: Ta (5 nm)/Ni<sub>90</sub>W<sub>10</sub> (6 nm)/Ru (0.6 Pa, 10 nm)/Ru (8 Pa, 10 nm)/グラニューラ膜 (4 Pa, 4-16 nm)/C (7 nm) を製膜し試料とした。なお全ての試料は DC マグネトロンスパッタリング法によりガラス基板上に成膜した。試料の構造解析には、X 線回折装置 (XRD)、透過型電子顕微鏡 (TEM)、エネルギー分散形 X 線分光装置 (EDX) を用いた。磁化曲線は振動試料型磁力計 (VSM) および極 Kerr 装置を用いて評価した。磁気異方性はトルク磁力計を用いて評価した。

#### 3. CoPt-酸化物焼結ターゲットの DC マグネトロンスパッタリング時のアーキングと膜組成

CoPt グラニューラ薄膜はこれまで CoPt-酸化物焼結ターゲットを DC スパッタし成膜されているが、生産現場では成膜中に発生する異常放電である突発的なアーク放電 (アーキング) の抑制や、膜組成をターゲット組成へ近接させることが潜在的な課題として残る。一般に酸化物は DC スパッタし難い絶縁体であるが、金属との焼結体ターゲットとなった場合に DC 放電が可能となる。この現象はこれまで解明されていないことから、この現象の解明がアーキングの抑制および膜組成の制御の指針につながると考えた。これまで経験的な知見としてターゲット内酸化物粒子を細かくすることで放電電圧を

抑え、アーキングが抑制されると考えられてきた。そこでアーキングにおいてはターゲット内酸化物の粉径、膜組成については酸化物の粉径に加え、放電時の設定電力およびプロセスガス圧をそれぞれ変化させ、酸化物の DC スパッタ機構の解明を試みアーキング抑制および膜制御の指針の検討を行った。酸化物の一例として  $\text{TiO}_2$  を用い、ターゲット内の  $\text{TiO}_2$  粉径の異なる場合のアーキングの発生と放電電圧の関係 (図 1 参照) より高い放電電圧そのものは異常放電の発生原因ではなく特定な粒径の場合に発生することを示した。DC スパッタ後のターゲット表面の観察より、 $\text{TiO}_2$  粉は隣接する CoPt 粉から 90  $\mu\text{m}$  程度の距離の電子拡散を受け、直流放電でもスパッタリングされることを見出した (図 2 参照)。異常放電は酸化物の降伏電界よりも負荷される電界が高い場合に発生する絶縁破壊が起因となる。そのため電子拡散距離の 2 倍未満の粉径の酸化物を用いることで電子欠損密度の低下により酸化物内部へ負荷される電界が減少し異常放電が抑制されるということが明らかとした。また一方で電子の拡散されない範囲存在する粉径の場合、拡散されない範囲が狭小になるほど電子欠損密度が向上し内部へ負荷される電界が高くなることから、数 mm の十分大きな粉径を用いた場合も異常放電が抑制されると考えられる。また膜組成においては放電条件を一定とした場合、電子拡散距離と酸化物粉径より算出した  $\text{TiO}_2$  の DC スパッタ面積と膜組成中の Ti 濃度に正の相関が確認されたことから、酸化物への電子拡散の制御が膜組成の制御に肝要であることを見出した。更に CoPt- $\text{TiO}_2$  の DC スパッタにおいてプロセスガス圧力を高くするほど膜中の CoPt 量が減少し、酸素濃度は増加し、Ti 濃度は一定であることから、低ガス圧では膜中の酸化物は酸素欠損状態で存在し、高ガス圧では成膜環境より酸素が混入することを見出した。以上の結果より帯電に起因する異常放電を抑制し、かつ膜組成をターゲット組成と一致させるためには、絶縁体酸化物粉を電子拡散距離の 2 倍未満に微粉化することが有効であることを明らかにした。

#### 4. 種々の粒界酸化物を有する CoPt-酸化物グラニューラ薄膜の磁気特性と構造

本章では、CoPt-酸化物グラニューラ薄膜の形成過程に及ぼす酸化物種の効果について検討を行っている。スパッタ粒子は膜上に運動エネルギーを有し飛来し、膜上粒子と結合する際に有していた運動エネルギーを熱エネルギーに変換させることから、膜上において高温となり液体となるとされている。そして液体中の金属 (CoPt) と酸化物はそれぞれが単体相として細かく分散して存在しており、凝固過程において下地層結晶粒の凸部に対し CoPt がエピタキシャル成長することで、酸化物は凹部である結晶粒界へ吐き出されグラニューラ組織が形成されていると考えられている。そこで前述膜形成過程に及ぼす酸化物の物性として次の二点に着目

した。一つ目は液中の Co と酸化物の相分離の程度で酸素親和性の高さである。十分高い場合は M と酸素あり、Co に対する酸化物を構成する金属原子 (M) のが全て結合するが、低い場合一部 Co と酸素が結合すると予想される。二つ目は CoPt と酸化物の界面における CoPt スピン軌道相互作用の喪失による磁性の低下であり、CoPt と酸化物の接触界面が多いほど磁性は低下する。グラニューラ薄膜の形成過程において CoPt よりも酸化物の融点が高い場合、酸化物が

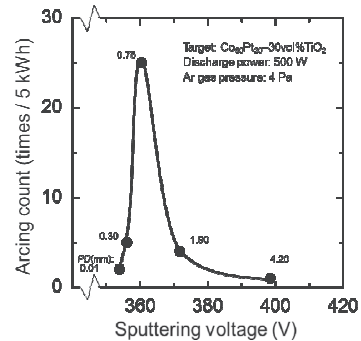


図 1 放電電圧とアーキングの関係

焼結ターゲット内  $\text{TiO}_2$  平均粉径: Powder diameter (PD)

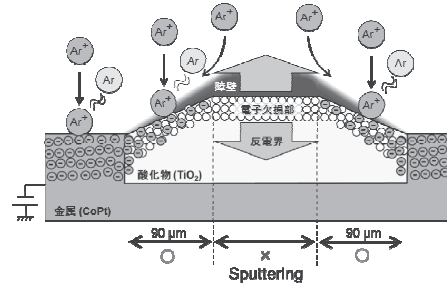


図 2 CoPt-酸化物焼結ターゲット内酸化物の放電機構

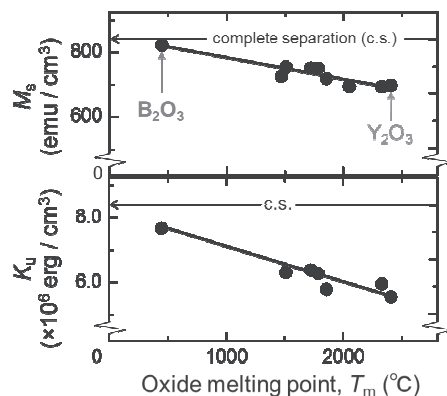


図 3 酸化物の融点が CoPt-酸化物グラニューラ薄膜の  $M_s$ ,  $K_u$  に及ぼす影響 CoPt と酸化物が完全相分離した場合の計算値: complete separation (c.s.) グラニューラ膜の平均一軸結晶磁気異方性エネルギー:  $K_u$

先に凝固することで下地層の結晶粒界まで吐き出されず CoPt と酸化物の接触面積を増加させると予想される。そこで酸化物の酸素親和性、融点に着目し種々の酸化物を有するグラニュー薄層の磁気特性と構造について検討を行った。まず磁気特性において、グラニュー薄層の相分離性を示す飽和磁化 ( $M_s$ ) と  $K_u$  はいずれも Co に対する酸素親和性の大きさと相関は低く、融点と強い相関を有することが明らかとなった。そこで図 3 に示す酸化物の融点に対するグラニュー薄層  $M_s$ ,  $K_u$  より、低融点酸化物を用いると高い相分離と  $K_u$  となる傾向を見出し、 $B_2O_3$  を用いた場合  $1.1 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$  と高い  $K_u^{\text{grain}}$  を示した。次に構造において、下地層よりエピタキシャル成長した CoPt の粒径 ( $GD$ ) と酸化物の融点の関係を図 4 に示すと高融点酸化物であるほど微細な結晶粒径が得られる傾向であり、また CoPt の融点を境に微細化がより促進されることが明らかとなった。特に  $Y_2O_3$  を用いた場合 3.1 nm と低い  $GD$  を示した。そこで代表的な融点の酸化物である  $B_2O_3$  ( $T_m$ :  $450^\circ\text{C}$ ) と  $Y_2O_3$  ( $T_m$ :  $2410^\circ\text{C}$ ) を有するグラニュー薄層の断面 TEM 画像を F 図 5 に示すと  $B_2O_3$  の場合、磁性結晶粒が下地層の粒径と同程度大きく、また磁性層の膜最上端部までエピタキシャル成長し、一方  $Y_2O_3$  を用いた場合、磁性結晶粒は下地層粒径上に複数発生し、さらに磁性層の膜最上端部に至らない 5.5 nm 程度の成長に留まった。これらの結果から図 6 に示すグラニュー薄層における膜成長過程を示すと磁性結晶粒よりも低融点である酸化物を用いた場合、磁性結晶粒が凝固する際に、酸化物が液体であるために金属と酸化物の相分離が良好となり、さらに磁性結晶粒の成長が促進され、下地層粒径と同等かつ面直方向へ良好にエピタキシャル成長したと考えられる。また磁性結晶粒よりも高融点である酸化物を用いた場合、酸化物が早期に凝固することで磁性結晶粒内に酸化物が残存し相分離を悪化させ、さらに磁性結晶粒の成長を抑制することで下地層粒上に複数の磁性結晶粒を発生させ、面直方向のエピタキシャル成長が抑制されたと考えられる。以上の結果より磁性結晶粒よりも低融点である酸化物を有するグラニュー薄層は高い  $K_u^{\text{grain}}$  が得られ、高融点酸化物の場合は低い  $GD$  が得られるが、いずれの単一酸化物においても  $K_u^{\text{grain}}$  が  $1.0 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$  以上かつ  $GD$  が 5 nm 未満を満たさないということが明らかとなった。

## 5. $B_2O_3$ を含む種々の混合酸化物を有する CoPt-酸化物グラニュー薄層の構造と磁気特性

本章では高  $K_u$  と微細粒径とを兼ね備えた磁性結晶粒からなる CoPt-酸化物グラニュー薄層の実現のために、 $B_2O_3$  を含む混合酸化物の粒界相への適用を提案している。図 7 に混合酸化物の平均融点に対する  $M_s$ ,  $K_u$  を示すと単一酸化物のみの傾向上にプロットされることから磁気特性は混合酸化物内の酸化物の体積比によって決定されることが考えられる。一方  $GD$  と混合酸化物の平均融点の関係を図 8 に示すと  $TiO_2$  ( $T_m$ :  $1857^\circ\text{C}$ ) 以上

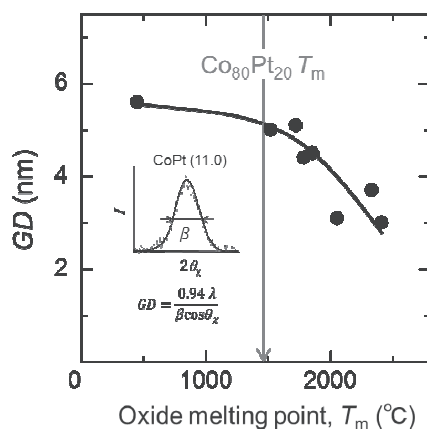


図 4 酸化物の融点と CoPt-酸化物グラニュー薄層の磁性結晶粒径 ( $GD$ ) の関係

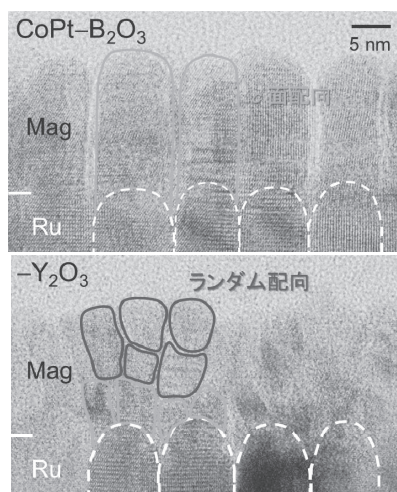


図 5  $B_2O_3$  ( $T_m$ :  $450^\circ\text{C}$ ) と  $Y_2O_3$  ( $T_m$ :  $2410^\circ\text{C}$ ) を有するグラニュー薄層の断面組織

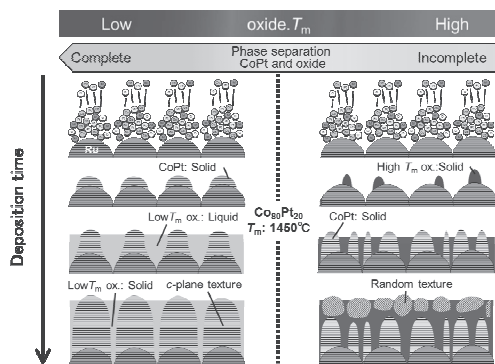


図 6 CoPt-単一酸化物グラニュー薄層の成長様式



の融点の酸化物を混合させた場合、単一酸化物の傾向と異なり微細化になる傾向を示した。そこで粒径の微細化が確認された断面組織を観察すると、磁性層に見られる粒界酸化物は幅の異なる2種類に大別され、広い物は下地層結晶粒界から、狭い物は下地層結晶粒上からそれぞれ発生しており、薄い粒界の存在によって  $GD$  が低下したと考えられる。そこで  $B_2O_3$ - $TiO_2$  混合酸化物のみを下地層上に成膜した後、断面組織を観察すると下地層直上は1 nm程度の  $TiO_2$  相であり、その上は1 nm程度の  $B_2O_3$  相、さらにその上は全て  $B_2O_3$  と  $TiO_2$  の混相であることが観察された。この結果より  $TiO_2$  以上の高融点酸化物と  $B_2O_3$  からなる混合酸化物を有する膜成長様式は図9に示すようになると考えられる。まず初期層では、スパッタ粒子の中で最も融点の高い  $TiO_2$  以上の酸化物が先に凝固し磁性結晶粒の面内方向の成長を抑制させ、下地層上に複数の磁性結晶粒の核成長箇所が発生すると考えられる。そして初期層より上の膜形成は、混合酸化物が各酸化物の体積平均あたりの融点を有する混相となるため、磁性結晶粒の面直方向へのコラム状成長を抑制しないと考えられる。一例として  $B_2O_3$ - $TiO_2$  を用いたグラニューラ薄膜では  $1.0 \times 10^7$  erg/cm<sup>2</sup> の  $K_u$  と4.8 nmの  $GD$  が得られた。以上の結果より2 Tbit/inch<sup>2</sup>の磁気記録媒体を得るための酸化物の選定指針は、磁性層初期部の微細化を促す  $TiO_2$  以上の融点を持つ酸化物と良好な相分離およびコラム状成長を促す  $B_2O_3$  からなる混合酸化物であることを見出した。

## 6. まとめ

CoPt-酸化物焼結ターゲット内の酸化物のDCスパッタリングは周囲金属からの一定距離の電子拡散により発生することから、帯電に起因する異常放電を抑制し、かつ膜組成をターゲット組成と一致させるためには、絶縁体酸化物粉を電子拡散距離の2倍未満に微粉化することが有効であることを明らかにした。またCoPt-グラニューラ薄膜の膜成長過程において磁性結晶粒よりも低融点の酸化物を用いた場合、磁性結晶粒の凝固時に酸化物が液体であるため磁性結晶粒の成長を促進させることから  $1.1 \times 10^7$  erg/cm<sup>2</sup> と高い  $K_u$  が得られることを見出した。一方、高融点酸化物の場合は磁性結晶粒よりも酸化物が早期に凝固することで下地層粒上に磁性結晶粒の核成長箇所を複数発生させることで3.1 nmと低い  $GD$  が得られることを示した。さらに高  $K_u$  と微細粒径とを兼ね備えた磁性結晶粒からなるCoPt-酸化物グラニューラ薄膜の実現において  $B_2O_3$  を含む混合酸化物の粒界相への適用を検討し、磁性層初期部の微細化を促

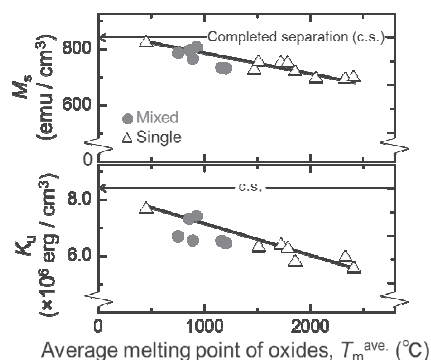


図7  $B_2O_3$ 混合酸化物を有するグラニューラ薄膜の  $M_s$ ,  $K_u$

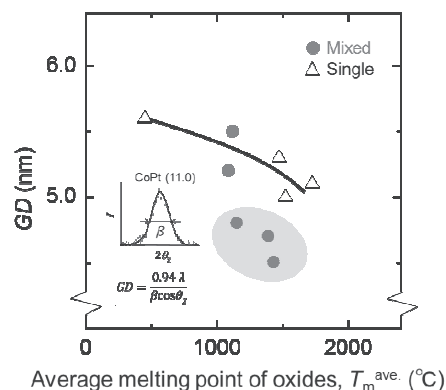


図8  $B_2O_3$ 混合酸化物を有するグラニューラ薄膜の  $GD$

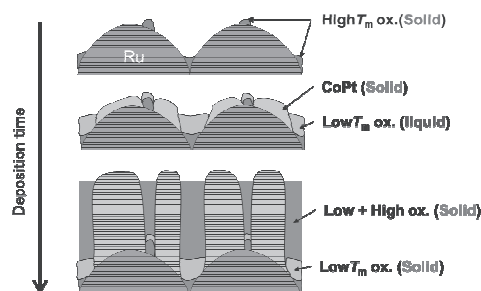


図9  $B_2O_3$ 混合酸化物を有するグラニューラ薄膜の膜成長様式

す  $TiO_2$  以上の融点を持つ酸化物と良好な相分離およびコラム状成長を促す  $B_2O_3$  からなる混合酸化物であることを見出した。一例として  $B_2O_3$ - $TiO_2$  を用いたグラニューラ薄膜では  $1.0 \times 10^7$  erg/cm<sup>2</sup> の  $K_u$  と4.8 nmの  $GD$  が得られ、2 Tbit/inch<sup>2</sup>の材料要件を達成したことを示した。

## 文献

- 1) M. Mallary et al., IEEE Trans. Magn., **50**, 7, (2014)